

УДК 622.7.09

Е.И. НАЗИМКО (д-р техн. наук, зав. кафедрой ОПИ)

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРОБЛЕМЕ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В УГЛЯХ

Приведены результаты обзора исследований по проблеме содержания серы в ископаемых углях разных странах. Описаны основные формы серы в угольном веществе. Показано определяющее влияние пиритной серы на величину сернистости углей различных месторождений. Представлены данные по количеству серы в пластах Донецкого угольного бассейна. Приведена формула для вычисления количества пиритной серы. Описаны условия формирования колчеданной серы в процессе углеобразования и роль состава и водопроницаемости пород кровли на содержание серы в угольных пластах. Показана зависимость методов снижения сернистости от крупности вкраплений пирита.

Ключевые слова: уголь, сера, виды, содержание, условия образования

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Главной задачей технологии обогащения углей является удаление минеральных примесей. Основными примесями являются сопутствующие породы, их содержание и обеспечивает высокую зольность рядовых углей. Содержание породных минералов в товарных концентратах лимитируется требованиями к их зольности. Кроме этого концентраты должны удовлетворять определенным требованиям потребителей по содержанию влаги и серы, а в ряде случаев – по крупности. Высокая влажность концентратов после мокрых процессов обогащения ухудшает условия их транспортирования, особенно в зимний период, а также приводит к повышенным затратам энергии на испарение влаги при коксо-химическом переделе.

Сера в углях является наиболее вредной примесью. При сжигании высокосернистых углей значительная часть сернистых соединений превращается в двуокись серы (сернистый газ SO_2), которая отравляет атмосферу, вредно действует на здоровье людей, вызывает коррозию металлов. Сера снижает ценность топлива, ухудшает качество конечных продуктов его переработки. Кроме того сера повышает расход технологического топлива в доменной печи из-за необходимости введения дополнительных флюсов.

В последнее время у ряда предпринимателей возник интерес именно к проблеме снижения содержания серы в углях. Это связано с продажей углей на экспорт в другие государства, где предъявляются довольно жесткие требования по сернистости концентратов.

Анализ исследований и публикаций. Наиболее масштабные и подробные исследования по содержанию серы в углях различных пластов и месторождений были проведены в 40-50-е годы двадцатого столетия А.З. Юровским с сотрудниками [1]. И хотя с тех пор прошло более полувека, в исследованиях химии углей и в обогатительной отрасли мало что изменилось [2-4].

Постановка задачи. Целью данной работы является систематизация исследований по проблеме снижения содержания серы в каменных углях.

Изложение материала и результаты. Результаты обобщения исследований сернистости углей по всему миру позволили авторам работы [1] прийти к заключению о крайней неравномерности содержания серы в пластах разных месторождений. Обработка этих результатов автором данной публикации представлена в виде рис. 1-2.

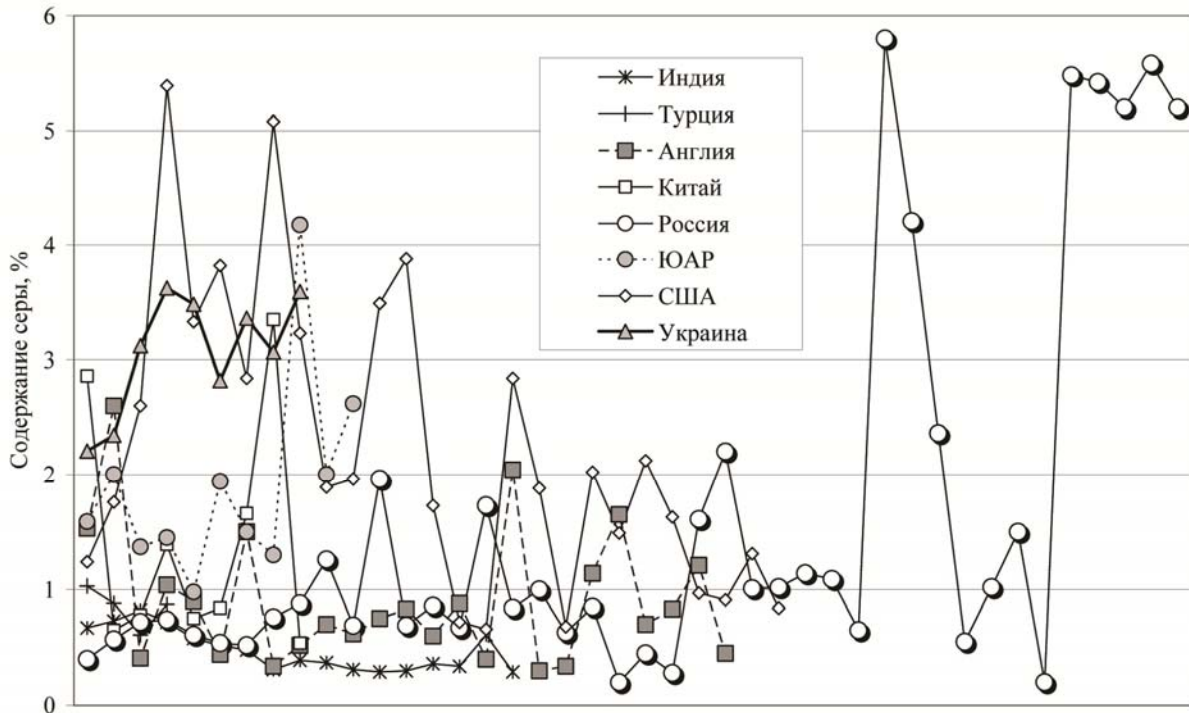


Рис. 1. Колебания содержания серы в углях различных месторождений наиболее крупных угледобывающих стран

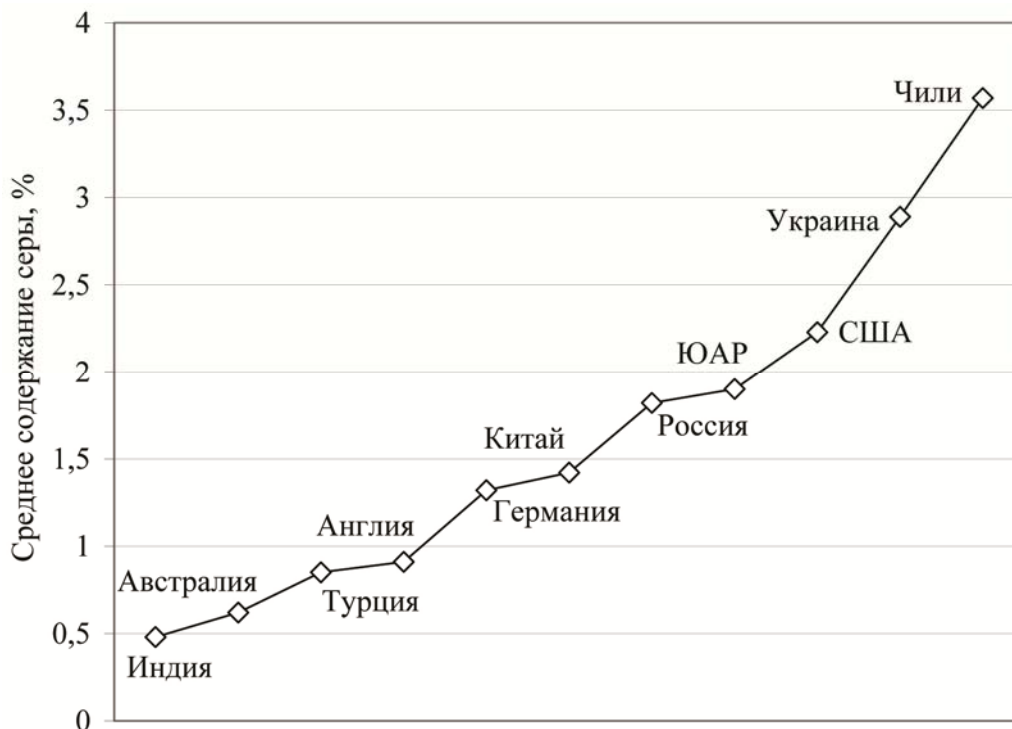


Рис. 2. Средняя сернистость углей различных стран

Как следует из приведенных данных, максимальные колебания содержания серы в углях характерны для стран, имеющих большое количество месторождений, разбросанных на значительной площади. Сюда относятся в первую очередь Россия и США. В России содержание серы в рядовых углях колеблется от 0,4 до 8%, в США – от 0,7 до 5,4% при средних данных этого показателя здесь 1,8-2,2%. На

Украине, где Донецкий бассейн является определяющим по добыче угля, этот показатель лежит в пределах от 0,5 до 7% в ряде регионов.

Исследованиями установлено также, что даже в пределах одного и того же пласта содержание серы в Донецких углях может изменяться от 1 до 7% при среднем показателе около 3% [1]. Более высокая средняя сернистость углей характерна только для месторождений Чили (рис. 2).

Для Донецких углей малосернистыми являются пласты m_5, h_6, h_6', h_3 ; полностью многосернистыми – пласты $n_1, n_2^4, m_4, m_2, l_7^1, l_5, l_2^1, k_7^4, k_4^2, k_2^1, k_2$. Пласты $m_9, m_6, m_5^1, m_4^4, m_3, l_7, l_6, l_4, l_3^1, l_3, k_8, k_7, k_6, k_5', k_5, k_4', k_3', k_3, h_{10}, h_8, h_4^2, h_2$ относятся к смешанным, имеющим небольшие участки малосернистых углей и зоны с высоким содержанием серы. Диапазоны содержания серы в углях различных районов Донецкого бассейна приведены на рис. 3. Цифры над гистограммами показывают среднюю сернистость по району. В целом Донецкие угли являются высокосернистыми.

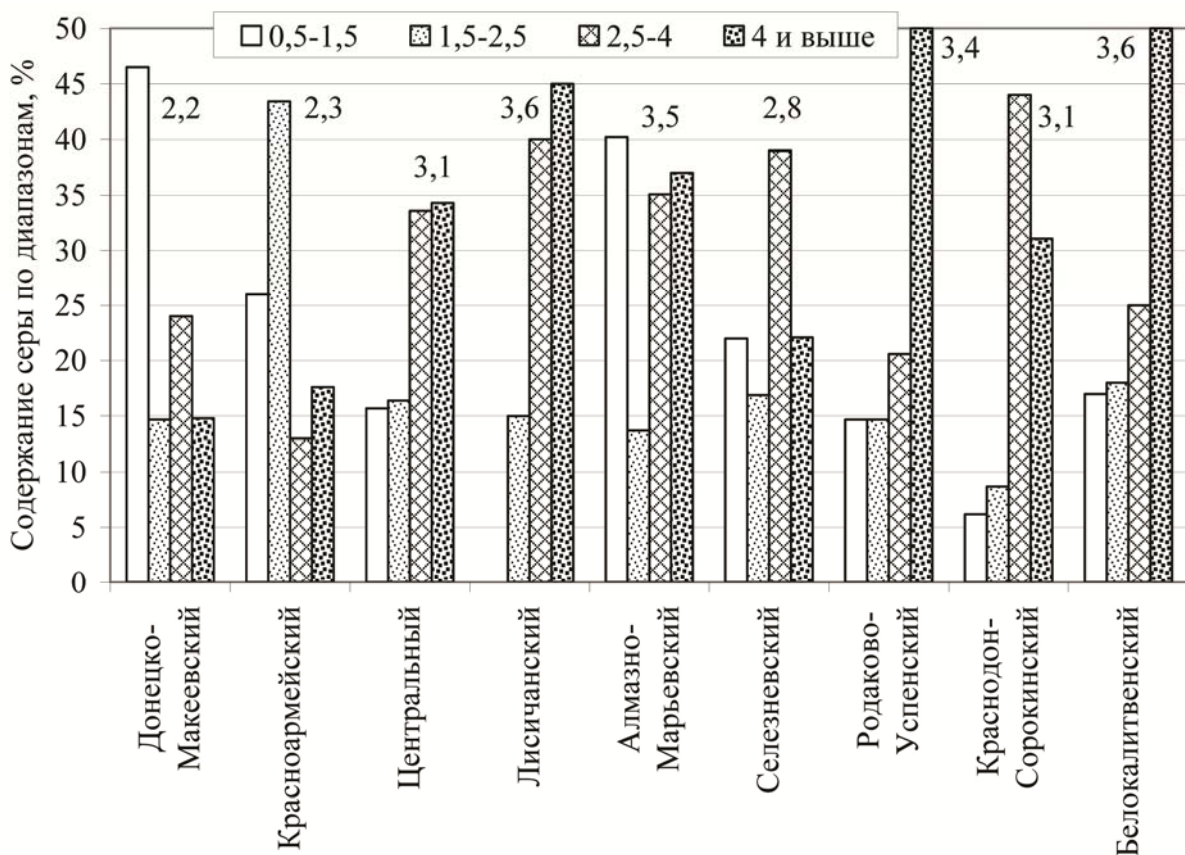


Рис. 3. Распределение сернистости углей по районам Донецкого бассейна

Углекимические исследования позволяют различать в углях три основные формы серы – сульфатную, органическую и колчеданную. Сульфатная сера обычно представлена сульфатом кальция $CaSO_4$ и незначительными количествами сульфата железа $FeSO_4$. Этот вид серы менее всего влияет на общую сернистость, т.к. ее содержание в углях незначительно и не превышает 0,1-0,2%. При окислении и выветривании содержание сульфатной серы несколько увеличивается в основном за счет перехода пирита FeS_2 в сернокислородное железо $FeSO_4$.

Органическая сера входит в состав сложной молекулы угольного вещества, имеющей сотни и тысячи атомов с многократным повторением основной структу-

рной группировки атомов в виде конденсированных ароматических ядер с боковыми цепями [5]. Помимо основного вещества - углерода - макромолекула угля содержит атомы водорода, кислорода, азота, серы, в очень малых количествах – фосфора и мышьяка. Органическая сера образовалась из серы углеобразующих растений, распределена по всему угольному веществу и не удаляется при механической обработке углей (обогащении). Для удаления органической серы химическими методами необходимо разрушить саму макромолекулу угольного вещества, что нерационально. Ориентировочное содержание органической серы колеблется для разных углей в пределах 0,3-0,7%.

Колчеданная сера представлена пиритом FeS_2 и марказитом FeS , который встречается очень редко. Поэтому говорят в основном о пиритной сере. Пирит может быть представлен в угле в виде: вкраплений золотистого цвета размером до 0,5мм (в ряде случаев до 1мм); тонкодисперсных частиц размером порядка 6-10мкм; тонких слоев пирита, чередующихся с угольными слоями; включений пирита в трещинах. Это многообразие форм нахождения пирита в углях связано с изменением условий формирования пластов и даже их отдельных участков в длительные периоды времени.

В малосернистых углях преобладает органическая сера, в многосернистых – пиритная. При этом при увеличении содержания пиритной серы повышается и содержание органической. Многие исследователи приходят к выводу, что пиритная сера возникала в углях одновременно с формированием угольных пластов.

Математическая обработка большого количества определений общей и колчеданной серы в различных углях Донецкого бассейна позволила А.З. Юровскому предложить формулу для вычисления количества колчеданной (пиритной) серы:

$$S_{\text{колч}} = 0,737 S_{\text{общ}} - 0,38,$$

где $S_{\text{общ}}$ – процентное содержание общей серы в угле, определяемое химическим анализом по известному методу Эшке.

Авторы считают эту формулу справедливой для углей, содержащих до 5% общей серы. При более высокой сернистости результат ожидается менее точный, однако отклонение находится в допустимых пределах. Позже эта формула была использована для оценки содержания серы в углях других месторождений различных стран. В подавляющем большинстве случаев получено среднее отклонение результатов расчета и определения химическим анализом в пределах 0,09-0,17%, только для высокосернистых углей Карагандинского бассейна отклонение составило 0,34% [1]. В ходе исследований установлена прямолинейная зависимость между содержанием общей и колчеданной серы в углях.

В настоящее время нет полностью обоснованной теории происхождения серы в углях. Известные в минералогии и геологии пути образования пирита как самостоятельного минерала не соответствуют условиям, имевшим вероятно место при формировании угольных пластов. Наиболее близким к этим условиям оказывается биогенный путь образования пирита, подразумевающий восстановление сульфатов бактериями. Различные авторы придерживаются разных теорий, но практически все согласны с мнением о том, что пирит возникал одновременно с формированием угольных пластов. При этом основная роль отводится приносным сульфатным соединениям. Высказывается предположение о влиянии древних слоноватых морских вод, содержащих некоторое количество серы в основном в виде сульфата магния. Произведенный прикидочный расчет возможного количества

принесенной морскими водами серы показал цифру 4%, что подтверждает правомерность предположения.

Вторым компонентом, необходимым для образования пирита, является железо, приносимое пресными речными водами в виде гидратов окиси, закиси или хлоридов. Гидрогеологическая обстановка отложения материалов углеобразователей в Донецкой котловине подтверждает высказанные гипотезы. При этом учитывается, что доступ пресных вод мог в отдельные периоды формирования угольных пластов быть ограниченным.

Последний факт связан с водопроницаемостью и составом откладывающихся пород кровли. Водопроницаемость определяла возможность доступа к веществу углеобразователей и его интенсивность для растворов пресных вод, содержащих ионы железа. Минералогический состав кроющих пород изменял кислотность (или щелочность) среды в формирующемся пласте. Известно, что воды, просачивающиеся через известняк, имеют щелочную реакцию. Это является необходимым условием для протекания химической реакции образования пирита. Обработка данных исследований для пластов Донецкого бассейна, приведенных в работе А.З. Юровского, позволила получить гистограммы, представленные на рис. 4.

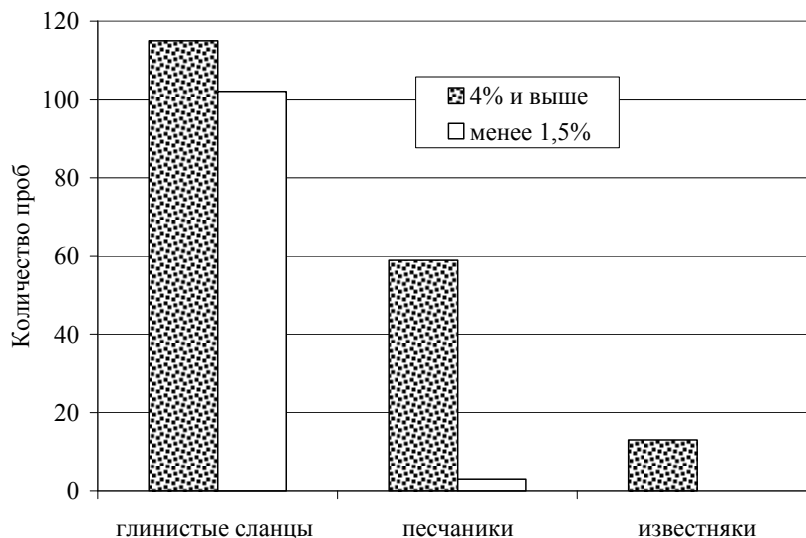


Рис. 4. Влияние состава пород кровли на сернистость углей (обработка данных [1])

Во всех случаях высокосернистые угли располагаются под известняками или песчаниками. Эти породы являются водопроницаемыми и не препятствуют прохождению растворов, содержащих ионы железа, необходимые для химических реакций образования пирита. Для глинистых сланцев не представляется возможным сделать однозначный вывод, т.к. количество проб с высоким и с небольшим содержанием серы довольно близкое и составляет 115 и 102, соответственно. Можно предположить, что эти породы, являющиеся водоупорными, не пропускали к формирующемуся угольному веществу воды с ионами железа полностью или частично. Перечисленные возможные факторы не являются единственными из определяющих сернистость угольных пластов.

При механическом обогащении среднее снижение сернистости составляет 10-12% от общего содержания серы в углях и обеспечивается в основном за счет снижения содержания пиритной серы. Такое снижение сернистости связано с тонкой вкрапленностью пирита в углях в большинстве случаев. Крупно вкрапленный

зернистый пирит может удаляться при обогащении зернистых шламов гравитационными методами на концентрационных столах или других аппаратах [6]. Разработанные методы снижения содержания серы имеют в основном химическую природу.

Выводы

Приведенные результаты обзора исследований свидетельствуют о сложных процессах, протекавших при формировании угольного вещества в далекие геологические эпохи, которые в большинстве случаев не имеют однозначной трактовки. Различные аспекты проблемы сернистости ископаемых углей имеют уровень научных гипотез. Сложность снижения содержания серы в углях связана с типом вкраплений пирита в угольном веществе, что определяется условиями углеобразования. Наиболее вероятным методом удаления пиритной серы является химическая обработка угля. В процессе обогащения угля возможно снижение сернистости концентратов за счет удаления пиритной серы при условии относительно крупной вкрапленности пирита.

Список использованной литературы

1. Юровский А.З. Сера каменных углей / А.З. Юровский. – М., Л.: Углетехиздат, 1948. – 236 с.
2. Полулях А.Д. Технологические регламенты углеобогажительных фабрик [справ.-информ. пособие] / А.Д. Полулях. – Днепропетровск: НГУ, 2002. – 856 с.
3. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля [підручник] / М.М. Братичак, С.В.Пиш'єв, М.І. Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с.
4. Русьянова Н.Д. Углехимия / Н.Д. Русьянова. – М: Наука, 2000. – 316 с.
5. Агроскин А.А. Химия и технология угля / А.А. Агроскин. – М.: Недра. – 1969. – 240 с.
6. Назимко Е.И. Испытание стола концентрационного СКО-5х2 в полевых условиях / Е.И. Назимко, С.Л. Букин, А.Н. Корчевский // Збагачення корисних копалин. – Дніпропетровськ. – 2010. – Вип. 40(81). – С. 91-96.

Надійшла до редакції 19.03.2014

О.І. Назимко

Приведено результати огляду досліджень з проблеми вмісту сірки у викопному вугіллі різних держав. Описані основні форми сірки у вугільній речовині. Показано провідний вплив пиритної сірки на величину сірчистості вугілля різних родовищ. Представлено дані з кількості сірки в пластах Донецького вугільного басейну. Приведено формулу для обчислення кількості пиритної сірки. Описано умови формування колчеданної сірки в процесі вуглефікації і роль складу та водопроникності порід покрівлі на вміст сірки у вугільних пластах. Показана залежність методів зниження сірчистості від крупності вкраплення пириту.

Ключові слова: вугілля, сірка, різновиди, вміст, умови утворення.

L.I. Nazimko

Results over of review of researches are brought on issue of maintenance of sulphur in fossil coals of different countries. The basic forms of sulphur are described in a coal substance. Determinative influence of brazil sulphur is shown on the amount of sulphureousness of coals of different deposits. Data are presented on the amount of sulphur in the layers of the Donetsk coal basin. A formula over is brought for the calculation of amount of brazil sulphur. The terms of forming of muffle sulphur in the process of coal forming and role of composition and permeability to water of roof rock are described on sulphur content in coal. Dependence of methods of decline of sulfureousness is shown on the largeness of impurities of brazil.

Keywords: coal, sulphur, differences, content, terms of forming.